

1. Torsion de la molécule d'éthylène [8 points]

- a) [4 pts] Quel est, dans le diagramme d'orbitales moléculaires de l'éthylène fourni dans la Fig. 1, l'indice i de l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO en anglais) φ_i^M ? Détailler le calcul de l'ordre de liaison (*bond order* en anglais) et commenter le résultat.
- b) [4 pts] Qu'arrive-t-il aux niveaux d'énergie occupés lorsque l'on tourne un des fragments CH_2 de 90 degrés ? Que vaut l'ordre de liaison dans ce cas ? Commenter le résultat.

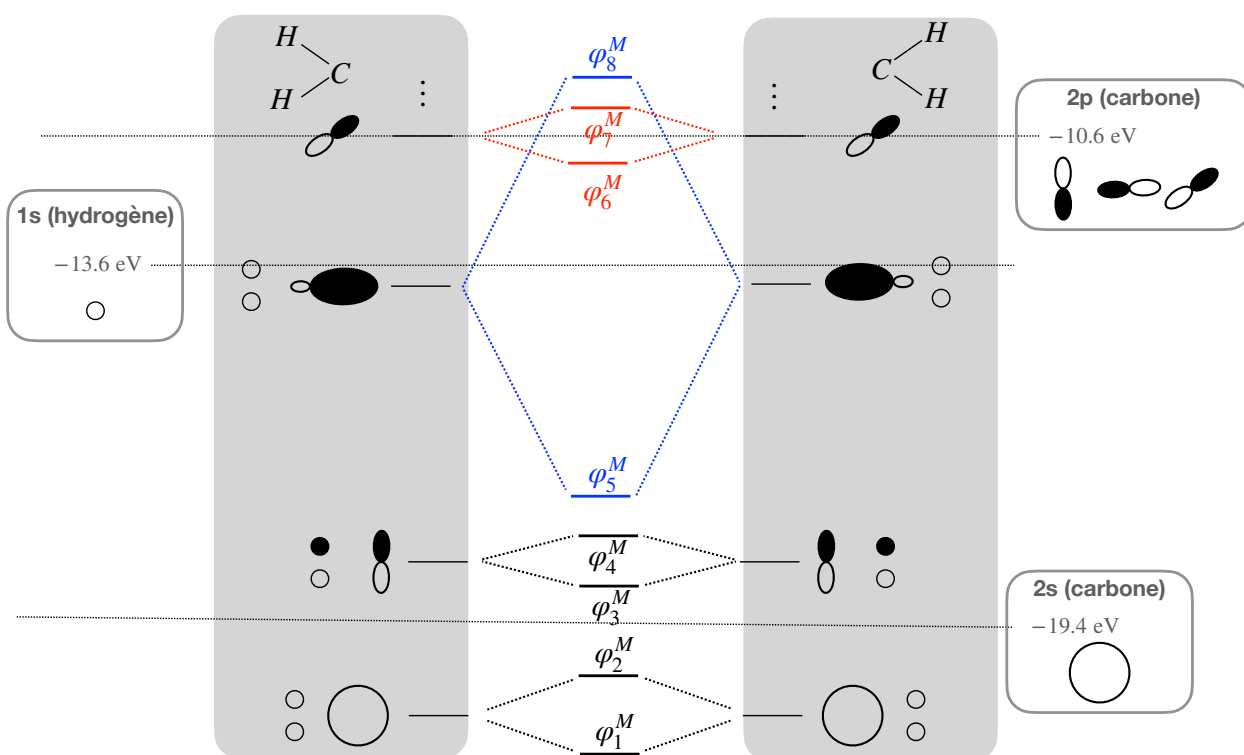


FIGURE 1 – Diagramme schématisé des niveaux d'énergie orbitale de l'éthylène dans sa géométrie plane.

2. Électrons π du benzène [14 points]

L'objectif de l'exercice est de construire le diagramme des orbitales moléculaires π du benzène. Pour ce faire, nous prendrons en compte uniquement les électrons occupant les orbitales $2p_z$ de chaque carbone

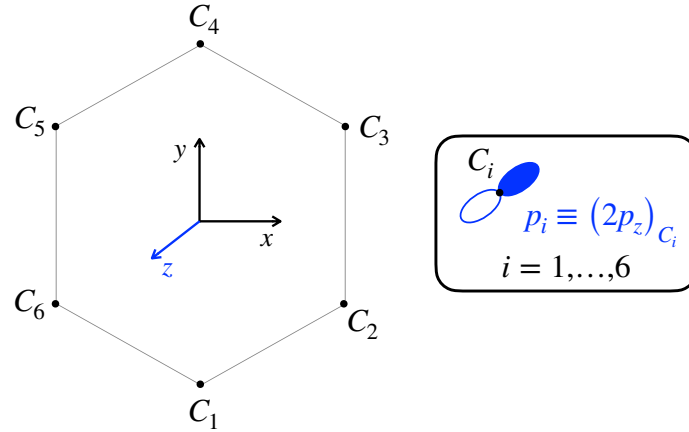


FIGURE 2 – Numérotation des carbones du benzène, orientation des axes et dessin des orbitales atomiques prises en compte dans l'exercice (orbitales $2p_z$ de chaque carbone).

(un électron par carbone), l'axe des z étant perpendiculaire au plan de la molécule (voir la Fig. 2). Dans la suite, on désigne par $p_i(\vec{r})$ l'orbitale $2p_z$ centrée sur le $i^{\text{ème}}$ atome de carbone que l'on notera C_i ($i=1, \dots, 6$), comme indiqué sur la Fig. 2.

- a) [4 pts] Comme dans la méthode de Hückel, on néglige le recouvrement entre orbitales atomiques non voisines. Expliquer pourquoi les orbitales du fragment $C_2C_3 \dots C_5C_6$ peuvent s'écrire sous la forme

$$\varphi_{++}(\vec{r}) = (p_2(\vec{r}) + p_3(\vec{r})) + (p_5(\vec{r}) + p_6(\vec{r})), \quad (1)$$

$$\varphi_{+-}(\vec{r}) = (p_2(\vec{r}) + p_3(\vec{r})) - (p_5(\vec{r}) + p_6(\vec{r})), \quad (2)$$

$$\varphi_{-+}(\vec{r}) = (p_2(\vec{r}) - p_3(\vec{r})) + (p_5(\vec{r}) - p_6(\vec{r})), \quad (3)$$

$$\varphi_{--}(\vec{r}) = (p_2(\vec{r}) - p_3(\vec{r})) - (p_5(\vec{r}) - p_6(\vec{r})). \quad (4)$$

On note α l'énergie des orbitales atomiques $2p_z$ et $\beta \sim - \int d\vec{r} p_1(\vec{r})p_2(\vec{r})$ le terme d'interaction entre deux orbitales atomiques voisines. Expliquer pourquoi $\varphi_{++}(\vec{r})$ et $\varphi_{+-}(\vec{r})$ ont pour énergie $\alpha + \beta$ tandis que $\varphi_{-+}(\vec{r})$ et $\varphi_{--}(\vec{r})$ ont pour énergie $\alpha - \beta$.

- b) [1 pt] Expliquer pourquoi les orbitales $p_1(\vec{r})$ et $p_4(\vec{r})$ n'interagissent pas avec $\varphi_{+-}(\vec{r})$ et $\varphi_{-+}(\vec{r})$.
- c) [6 pts] Donner l'expression des orbitales (en indiquant leurs énergies, toujours dans l'approximation de Hückel) du fragment $C_1 \dots C_4$? Dessiner les orbitales moléculaires que l'on obtient en faisant interagir ces dernières avec $\varphi_{++}(\vec{r})$ et $\varphi_{--}(\vec{r})$. Expliquer, en jouant sur la distance C_1C_4 , pourquoi les niveaux d'énergie orbitale sont $\alpha + 2\beta$, $\alpha + \beta$, $\alpha - \beta$ et $\alpha - 2\beta$. Indiquer l'occupation de ces niveaux.
- d) [3 pts] Vérifier par la méthode de Hückel que les orbitales associées aux énergies $\alpha + 2\beta$ et $\alpha - 2\beta$ s'écrivent $\Psi_+(\vec{r}) = p_1(\vec{r}) + p_2(\vec{r}) + p_3(\vec{r}) + p_4(\vec{r}) + p_5(\vec{r}) + p_6(\vec{r})$ et $\Psi_-(\vec{r}) = -p_1(\vec{r}) + p_2(\vec{r}) - p_3(\vec{r}) + p_4(\vec{r}) - p_5(\vec{r}) + p_6(\vec{r})$, respectivement.